

Air-hardenable copolymer contg. hydroxyl and epoxide gps. - mixed with unsatd. long chain aliphatic monocarboxylic acids for sealing compsns.

Patent Assignee: GOLDSCHMIDT AG TH

Inventors: FOCK J; SCHEDLITZK D

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| DE 3400966 | A | 19850725 | DE 3400966 | A | 19840113 | 198531 | B |
| DE 3400966 | C | 19880128 | | | | 198804 | |

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3400966 A (19840113)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|----------|--------------|
| DE 3400966 | A | | 16 | | |

Abstract:

DE 3400966 A

Air-hardenable compsn., storable under oxygen-free conditions, consist of the reaction product of an -OH and opt. epoxide gp. contg. copolymer, A, with a carboxylic acid B in such amt. that 35-100 mol.% of the-OH, and where present, epoxide gps. of A react with the -COOH gps. of B.

Copolymer A is prepd. in the presence of a mercaptan regulator contg. at least 1 OH gp., from (a1) 35-87 wt.% of 1 or more 1-8C alkyl acrylates, (a2) 10-35 wt.% acrylonitrile, with methacrylonitrile and/or vinyl acetate, (a3) either (a31) 3-30 wt.% of 1 or more 1-5C omega-hydroxyalkyl (meth)acrylates or (a32) 3-30

wt.% glycidyl (meth)acrylate, (a4) 0-35 wt.% acrylic or vinyl monomers different from (a1)-(a3). The sum of (a1)-(a4) = 100 wt.%, copolymer A mol.wt. = 1000-4000 and B = one or more 12-26C monocarboxylic acids contg. at least one double bond.

USE/ADVANTAGE - Use of the compsn. opt. with fillers and other additives, as hardenable sealants is claimed.

Compsns. have improved flexibility, extendability and adhesion esp. on substrates subject to swelling or temp. changes. They are resistant to cracking and embrittlement and are odourless and easily pigmentable. The components are cheap, and a single component compsn. is readily produced tolerant to wide variations in compsn..

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4357594



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 34 00 966.3
㉔ Anmeldetag: 13. 1. 84
㉕ Offenlegungstag: 25. 7. 85

DE 3400966 A1

㉚ Anmelder:
Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

㉚ Erfinder:
Fock, Jürgen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Schedlitzki,
Dietmar, Dr., 4300 Essen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Mit Luftsauerstoff härtbare Masse und ihre Verwendung aus Dichtungsmasse

Mit Luftsauerstoff härtbare Masse, die vorzugsweise als Dichtungsmasse verwendet werden kann. Die Masse ist erhältlich durch Umsetzung eines Hydroxyl- und gegebenenfalls Epoxidgruppen enthaltenden Copolymerisates A mit Carbonsäuren B in solchen Mengen, daß 35 bis 100 Mol-% der Hydroxyl- und, falls vorhanden, Epoxidgruppen des Copolymerisates A mit den Carboxylgruppen der Carbonsäuren B reagieren, wobei das Copolymerisat A aus
a₁) 35 bis 87 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
a₂) 10 bis 35 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat,
a₃) entweder a₃₁) 3 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer ω-Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
oder a₃₂) 3 bis 30 Gew.-% Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat,
a₄) 0 bis 35 Gew.-% Acryl- oder Vinylmonomere mit von a₁) bis a₃) abweichender Zusammensetzung,
in Gegenwart mercaptogruppenhaltiger Regler, welche mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen, erhalten worden ist, wobei die Summe der Komponenten a₁) bis a₄) 100 Gew.-% ergeben muß, und das Copolymerisat ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 4000 aufweist, und als Carbonsäuren B eine oder mehrere organische Monocarbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen Doppelbindung verwendet werden.

DE 3400966 A1

Patentansprüche:

1. Mit Luftsauerstoff härtbare, unter Sauerstoffausschluß lagerfähige, Trockenstoffe enthaltende Masse, erhältlich durch Umsetzung eines Hydroxyl- und gegebenenfalls Epoxidgruppen enthaltenden Copolymerisates A mit Carbonsäuren B in solchen Mengen, daß 35 bis 100 Mol-% der Hydroxyl- und, falls vorhanden, Epoxidgruppen des Copolymerisates A mit den Carboxylgruppen der Carbonsäuren B reagieren, wobei das Copolymerisat A aus
- 5
- a₁) 35 bis 87 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- 10
- a₂) 10 bis 35 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat,
- a₃) entweder a₃₁) 3 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer ω-Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
- 15
- oder a₃₂) 3 bis 30 Gew.-% Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat,
- a₄) 0 bis 35 Gew.-% Acryl- oder Vinylmonomere mit von a₁) bis a₃) abweichender Zusammensetzung,
- 20
- in Gegenwart mercaptogruppenhaltiger Regler, welche mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen, erhalten worden ist, wobei die Summe der Komponenten a₁) bis a₄) 100 Gew.-% ergeben muß, und das Copolymerisat ein mittleres Molekulargewicht von
- 25
- 1000 bis 4000 aufweist,
- und als Carbonsäuren B eine oder mehrere organische Monocarbonsäuren mit 12 bis 26 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen
- 30
- Doppelbindung verwendet werden.
2. Verwendung der gegebenenfalls Füllstoffe und/oder andere übliche Zusatzstoffe enthaltenden Masse nach Anspruch 1 als härtbare Dichtungsmasse.

Th. G o l d s c h m i d t AG, Essen

Mit Luftsauerstoff härtbare Masse und ihre Verwendung als Dichtungsmasse

Die Erfindung betrifft eine mit Luftsauerstoff härtbare, unter Sauerstoffausschluß jedoch lagerfähige, Trockenstoffe enthaltende Masse sowie deren Verwendung als härtbare Dichtungsmasse.

- 5 Zur Herstellung von unter Zutritt von Luftsauerstoff härtbaren Dichtungsmassen hat man in großen Mengen oxidativ trocknende Öle, wie z.B. Leinöl, verwendet, denen man Trockenstoffe und Füllstoffe in einer Menge zugesetzt hat, daß Kitte mit geeigneter Verarbeitungskonsistenz erhalten wurden. Diese Dichtungsmassen hatten den Vorteil, daß sie aus
10 leicht zugänglichen Rohstoffen hergestellt werden konnten und deshalb besonders preisgünstig waren. Die Dichtungsmittel auf Basis härtbarer Öle haben aber den Nachteil, daß sie nach der oxidativen Trocknung eine zu geringe Flexibilität und Reißdehnung aufweisen. Die gefüllten und ausgehärteten Massen verspröden und neigen zur Ribbildung. Dies
15 führt insbesondere dann zur Ablösung der Dichtungsmassen, wenn die abzudichtenden Flächen quellen oder sich z.B. bei Temperaturwechsel durch Ausdehnung gegeneinander bewegen.

- 20 Zur Überwindung dieser nachteiligen Eigenschaften hat man deshalb Massen auf Silicon-, Polysulfid- und Polyurethanbasis entwickelt, die elastomere Eigenschaften, insbesondere eine erheblich höhere Reißdehnung aufweisen (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 14, Seite 260 ff., Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977).

- 25 Die Dichtungsmassen auf Siliconbasis sind einkomponentig und enthalten neben Füllstoffen und Additiven Polysiloxane mit endständigen Hydro-

xylgruppen, die mittels geeigneter Vernetzer, z.B. Acetoxysilanen, in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zur Reaktion gebracht werden und härten. Es handelt sich um hochwertige, aber relativ teure Massen. Die Überstreichbarkeit der gehärteten Massen mit üblichen Lacken ist schlecht, 5 weil die Lacke eine geringe Haftung auf den Siliconmassen haben.

Die Dichtungsmassen auf Polysulfidbasis werden ein- und zweikomponentig angeboten. Die zweikomponentigen Massen bestehen einerseits aus den mercaptogruppenhaltigen Polysulfiden, Füllstoffen und Additiven und 10 andererseits einer Härterpaste, die Blei- oder Mangandioxid enthält. Durch Vermischen beider Komponenten setzt die Härtingsreaktion ein. Einkomponentige Polysulfidmassen enthalten als Härter reaktionsträge Oxidationsmittel, z.B. Calciumperoxid, die durch sogenannte Aktivatoren, z.B. Bariumoxid, beschleunigt werden. Dazu ist jedoch zuvor ein Ein- 15 dringen von Luftfeuchtigkeit erforderlich, so daß die einkomponentigen Polysulfidmassen letztlich feuchtigkeitshärtend sind. Die Polysulfidmassen sind hochwertige, aber ebenfalls relativ teure Massen. Sie haben den Nachteil des unangenehmen Geruchs vor der Härtung. Die einkomponentigen Polysulfidmassen härten zudem nur sehr langsam durch.

20 Die Polyurethanmassen werden überwiegend einkomponentig angewendet. Sie enthalten aus Polyolen und Polyisocyanaten hergestellte, NCO-Gruppen aufweisende Prepolymere, Füllstoffe und Additive. Durch Eindringen von Luftfeuchtigkeit setzt die Härtung ein, wobei Kohlendioxid abgespalten wird, das blasenförmig entweicht. Eine Unterdrückung der Freisetzung 25 von CO₂-Blasen ist durch Einsatz von Aldiminen, Enaminen und Ketiminen erreichbar.

30 Zweikomponentige Dichtungsmassen haben prinzipiell den Nachteil, daß vor der Anwendung beide Komponenten in einem bestimmten Verhältnis abzumischen sind, wobei Dosierfehler auftreten können, und daß mit einfachen Rühraggregaten Luft eingerührt werden kann, so daß blasige Massen entstehen.

35 Die einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden Massen haben generell den Nachteil, daß bei ihrer Herstellung Luftfeuchtigkeit sorgfältig ferngehalten werden muß, was zusätzliche apparative Aufwendungen erforderlich macht. Darüber hinaus kann die Luftfeuchtigkeit je nach den kli-

4.
matischen Verhältnissen in weiten Bereichen schwanken, was sehr unterschiedliche Härtungsgeschwindigkeiten der Massen zur Folge hat.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einkomponentige, mit Luftsauerstoff härtbare Massen aufzufinden, die von leicht zugänglichen Rohstoffen, wie z.B. Leinöl, ausgehen, aber nicht die nachteiligen Eigenschaften der bekannten Leinölkitt haben. Sie sollen insbesondere geruchsfrei sein, ohne Lösungsmittel verarbeitet werden können und nach dem Aushärten hohe Flexibilität und Elastizität sowie eine
10 gute Überlackierbarkeit aufweisen. Gleichzeitig soll ihre Haftung an den verschiedenen Untergründen, wie z.B. Holz, Glas, Kunststoff oder Mauerwerk, befriedigend sein.

15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Eigenschaften bei Produkten zu finden sind, die durch Umsetzung bestimmter Acrylatcopolymerisate mit ungesättigten Carbonsäuren erhalten werden können.

20 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird deshalb durch die Bereitstellung einer mit Luftsauerstoff härtbaren, unter Sauerstoffausschluß lagerfähigen, Trockenstoffe enthaltenden Masse gelöst, die erhältlich ist durch Umsetzung eines Hydroxyl- und gegebenenfalls Epoxidgruppen enthaltenden Copolymerisates A mit Carbonsäuren B in solchen Mengen, daß
25 35 bis 100 Mol-% der Hydroxyl- und, falls vorhanden, Epoxidgruppen des Copolymerisates A mit den Carboxylgruppen der Carbonsäuren B reagieren, wobei das Copolymerisat A aus

- a₁) 35 bis 87 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- a₂) 10 bis 35 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylacetat,
- 30 a₃) entweder a₃₁) 3 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer ω-Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
- 35 oder a₃₂) 3 bis 30 Gew.-% Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat,
- a₄) 0 bis 35 Gew.-% Acryl- oder Vinylmonomere mit von a₁) bis a₃) abweichender Zusammensetzung,

in Gegenwart mercaptogruppenhaltiger Regler, welche mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen, erhalten worden ist, wobei die Summe der Komponenten a_1) bis a_4) 100 Gew.-% ergeben muß, und das Copolymerisat ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 4000 aufweist,

und als Carbonsäuren B eine oder mehrere organische Monocarbonsäuren mit 12 bis 26 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen Doppelbindung verwendet werden.

Von besonderer Bedeutung ist somit die Auswahl des Copolymerisates A. Dieses Copolymerisat A ist verhältnismäßig niedermolekular, da es ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 4000 aufweist. Dies wird dadurch erzielt, daß die das Copolymerisat bildenden Monomeren in Gegenwart eines mercaptogruppenhaltigen Reglers polymerisiert werden. Beispiele solcher mercaptogruppenhaltiger Regler sind 2-Mercaptoethanol und 1-Thioglycerin.

Das Copolymerisat A wird durch Copolymerisation der Komponenten a_1) bis a_4) hergestellt.

Die Komponente a_1) ist ein Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Beispiele geeigneter Ester sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat. Es können auch Gemische verschiedener Alkylester der Acrylsäure verwendet werden.

Die Komponente a_2) kann Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat oder ein Gemisch dieser Monomeren sein.

Die Komponente a_3) führt die reaktive Gruppe in das Copolymerisat A ein, mit der die ungesättigte Carbonsäure umgesetzt wird. Dabei ist die Komponente a_3) entweder ein ω -Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder Glycidylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat. Beispiele geeigneter ω -Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure sind 2-Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, Butandiol-1.4-monoacrylat oder -monomethacrylat.

Das Copolymerisat kann noch weitere Acryl- oder Vinylmonomere enthalten, deren Zusammensetzung von den Monomeren a_1) bis a_3) abweicht. Beispiele derartiger Monomere sind Vinylpropionat, Styrol, Acryl- oder Methacrylamid, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Hierdurch können die Eigenschaften der härtbaren Masse in an sich bekannter Weise modifiziert werden. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, als Copolymerisat A ein Polymerisat zu verwenden, welches nur aus den Komponenten a_1) bis a_3) aufgebaut ist.

Die erfindungsgemäße Masse ist nun dadurch erhältlich, daß man das Copolymerisat A mit einer oder mehreren organischen Monocarbonsäuren mit 12 bis 26 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen Doppelbindung umsetzt. Die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner sollen dabei so bemessen sein, daß 35 bis 100 Mol-% der Hydroxyl- und, falls im Copolymerisat vorhanden, der Epoxidgruppen mit den Carboxylgruppen der Carbonsäuren reagieren. Als Carbonsäuren sind dabei insbesondere die Ölsäure, Linolsäure und die Linolensäure geeignet. Es ist jedoch nicht notwendig, die reinen Säuren zu verwenden. Man kann vielmehr Säuregemische einsetzen, wie sie aus den natürlich vorkommenden Fetten gewonnen werden. Geeignet sind deshalb die Leinölfettsäuregemische, Ricinenfettsäuregemische, Sojaölfettsäuregemische und Sonnenblumenölfettsäuregemische. Hieraus wird deutlich, daß besonders die Fettsäuren und Fettsäuregemische bevorzugt sind, welche mehrere olefinische Doppelbindungen aufweisen. Die genannten Fettsäuregemische enthalten meist einen geringen Anteil an gesättigten Carbonsäuren der Kohlenstoffzahl 12 bis 18, der jedoch nicht störend wirkt.

Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate A mit den Fettsäuren B erfolgt unter den dem Fachmann bekannten Bedingungen der Veresterung, vorzugsweise bei Temperaturen über 100°C , insbesondere innerhalb eines Temperaturbereichs von 120 bis 150°C . Dabei empfiehlt es sich, die Veresterung unter Ausschluß von Luftsauerstoff, z.B. unter Verwendung eines Schutzgases, wie Stickstoff, durchzuführen. Es können übliche Veresterungskatalysatoren, z.B. Titansäureester, wie Tetraäthyltitanat, oder Säuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, eingesetzt werden. Im Falle der Copolymerisate A, die mit Monomeren a_{32}) hergestellt worden sind und demnach seitenständige Epoxygruppen und eine endständige Hydro-

xylgruppe tragen, nimmt man die Ringöffnung der Epoxygruppe unter den gleichen Bedingungen vor, verwendet jedoch als Katalysator geringe Mengen Tetraalkylammoniumhalogenide, z.B. Tetramethylammoniumchlorid. Falls gewünscht, kann anschließend zusätzlich eine Veresterung der
5 vorhandenen Hydroxylgruppen in Gegenwart der genannten Veresterungskatalysatoren erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte weisen eine niedrige Viskosität auf. Diese niedrige Viskosität ist auf die pfropfartige Struktur
10 des Copolymerisates sowie auf das relativ niedrige Molekulargewicht des Copolymerisates A zurückzuführen und wird zusätzlich begünstigt durch die Veresterung mit den bei Raumtemperatur flüssigen Fettsäuren oder Fettsäuregemischen.

15 Die erfindungsgemäßen Massen lassen sich mit den üblichen Füllstoffen, wie z.B. Calciumcarbonat, Aluminiumsilicaten, Pigmenten, wie z.B. Titandioxid, Zinksulfid, Bariumsulfat, oder Farbruben und aktiven Füllstoffen, wie z.B. pyrogener Kieselsäure, füllen und nehmen aufgrund ihrer niedrigen Viskosität große Mengen an Füllstoff auf. Man
20 kann deshalb den erfindungsgemäßen Massen bis zu 80 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Dichtungsmittel, zusetzen.

Um die Trockenzeit der erfindungsgemäßen, mit Luftsauerstoff härtbaren Massen zu verkürzen, werden diesen Trockenstoffe in Mengen von 1 bis
25 5 %, bezogen auf die härtbare Masse, zugesetzt. Derartige Trockenstoffe oder Siccative sind z.B. Metallsalze natürlicher oder synthetischer Carbonsäuren, wie Kobaltoctoat oder Bleinaphthenat. Ebenso brauchbar sind Salze des Mangans, wie z.B. Manganlinoleat. Zusätzlich kann man Calcium-, Cer-, Zink- oder Zirkonsalze zur Verbesserung der trocknenden
30 Eigenschaften zusetzen. Es ist ferner möglich, den erfindungsgemäßen Massen ungesättigte Fettsäuren, wie sie z.B. als Komponente B verwendet werden, zuzugeben. Derartige Massen können solche Carbonsäuren in Mengen bis 5 % enthalten.

35 Die erfindungsgemäßen Massen zeigen als härtbare Dichtungsmittel hervorragende Eigenschaften. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Massen als härtbare Dichtungsmassen ist deshalb ein weiterer Gegenstand der

Erfindung. Die härtbaren Dichtungsmassen können infolge der niedrigen Viskosität der Massen lösungsmittelfrei hergestellt werden. Sie haben trotz hohen Füllungsgrades ausgezeichnete Plastizität bei der Verarbeitung. Sie haften hervorragend auf den üblichen Untergrundmaterialien, wie Mauerwerk, Betonflächen, Holz, Glas oder vielen Kunststoffen. Sie härten unter Luftzutritt innerhalb von Stunden bis wenigen Tagen bei normalen Umgebungstemperaturen aus und haben im ausgehärteten Zustand eine hohe Dehnfähigkeit. Sie sind deshalb besonders geeignet, Risse im Untergrund zu überbrücken. Man kann ebenso Dehnungsfugen mit diesen Massen ausfüllen, ohne daß es bei mechanischer Beanspruchung der Fugen durch Ausdehnung oder Kontraktion zu Rissen oder Ablösungen der Dichtungsmasse kommt. Die ausgehärtete Dichtungsmasse ist bei Verwendung der üblichen Lacke überlackierbar und zeigt hohe Bewitterungsbeständigkeit. Sie ist ferner vor und nach der Härtung geruchsfrei.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen gezeigt. Es wird ferner die Konfektionierung von Dichtungsmitteln aus den härtbaren Massen gezeigt. Zusätzlich werden die Eigenschaften der Dichtungsmittel vor und nach dem Erhärten erläutert.

Herstellung der erfindungsgemäßen Massen

Beispiel 1

Zur Herstellung des Copolymerisates A legt man 120 g Toluol vor, erhitzt zum Rückfluß und tropft dann in 1 1/2 Stunden unter Stickstoff ein Gemisch aus

| | |
|-----------------------------|--------------------|
| 198 g n-Butylacrylat | a ₁) |
| 144 g Vinylacetat | a ₂) |
| 108 g 2-Hydroxyethylacrylat | a ₃) , |

das 1,8 g Azodiisobuttersäuredinitril und 22 g 2-Mercaptoethanol gelöst enthält, zu, wobei der Rückfluß erhalten bleiben soll. Nach weiterem dreistündigen Erhitzen unter Rückfluß zieht man geringe Mengen an nicht ungesetzten Monomeren zusammen mit dem Toluol im Vakuum ab und erhält

das Copolymerisat A, das folgende Kenndaten aufweist

OH-Zahl: 143

Viskosität: 200 Pas/25°C

5 mittleres Molekulargewicht: 1450 (dampfdruckosmotrisch
ermittelt)

400 g des erhaltenen Copolymerisates A, gelöst in 155 g Toluol, werden
mit 214 g eines handelsüblichen Fettsäuregemisches in Gegenwart von
10 2,3 g Tetra-n-butyltitanat unter Stickstoff auf 130°C erhitzt. Das
Fettsäuregemisch hat eine Säurezahl von 200, eine Verseifungszahl von
202 und eine Jodzahl von 136. Es enthält etwa 33 % Ölsäure, 56 % Linol-
säure und 11 % an gesättigten Säuren der Kohlenstoffzahl 14 bis 18. Das
molare Verhältnis der Hydroxylgruppen des Copolymerisates A zu den
15 Carboxylgruppen des Carbonsäuregemisches beträgt somit 1 : 0,75. Man
hält das Reaktionsgemisch so lange auf 130°C, bis die Säurezahl auf
unter 5 gesunken ist. Während dieser Zeit entfernt man das gebildete
Wasser destillativ mittels eines Wasserabscheiders aus dem Reaktions-
gemisch. Anschließend wird das Toluol im Vakuum abgezogen.

20

Die erhaltene Masse hat folgende Kenndaten

Viskosität: 12 Pas/25°C

Jodzahl: 48

25 Säurezahl: 4

Dichte: 1,04 g/cm³

Beispiel 2

30

400 g des Copolymerisates A aus Beispiel 1, gelöst in 155 g Toluol,
werden mit 214 g einer handelsüblichen Leinölfettsäure in Gegenwart
von 2,3 g Tetra-n-butyltitanat unter Stickstoff auf 130°C erhitzt. Die
Leinölfettsäure hat eine Säurezahl von 200, eine Verseifungszahl von
35 202 und eine Jodzahl von 180. Sie enthält etwa 20 % Ölsäure, 17 % Li-
nolsäure, 50 % Linolensäure und 13 % an gesättigten Fettsäuren der
Kohlenstoffzahl 12 bis 18. Das molare Verhältnis der Hydroxylgruppen
des Copolymerisates A zu den Carboxylgruppen der Leinölfettsäure be-

trägt 1 : 0,75. Man hält das Reaktionsgemisch unter ständigem Abtrennen des entstehenden Wassers so lange auf 130°C, bis die Säurezahl unter 5 gesunken ist.

- 5 Die nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene Masse hat folgende Kenndaten

| | | |
|----|-------------|------------------------|
| | Viskosität: | 6 Pas/25°C |
| | Jodzahl: | 64 |
| 10 | Säurezahl: | 4,3 |
| | Dichte: | 1,06 g/cm ³ |

Beispiel 3

- 15 400 g des Copolymerisates A aus Beispiel 1, gelöst in 155 g Toluol, werden mit 214 g einer handelsüblichen Leinölfettsäure in Gegenwart von 2,3 g Tetra-n-butyltitanat bei 130°C unter Stickstoff wie in Beispiel 1 und 2 umgesetzt. Die Leinölfettsäure hat eine Säurezahl von
- 20 200, eine Verseifungszahl von 202 und eine Jodzahl von 180. Sie enthält etwa 20 % Ölsäure, 1 % Linolsäure, 17 % konjugierte Linolsäure, 8 % Linolensäure, 41 % konjugierte Linolensäure und 13 % gesättigte Fettsäuren der Kohlenstoffzahl 12 bis 18. Das molare Verhältnis der Hydroxylgruppen zu den Carboxylgruppen beträgt 1 : 0,75.

- 25 Die nach einer Aufarbeitung wie in Beispiel 1 und 2 erhaltene Masse hat folgende Kenndaten

| | | |
|----|-------------|------------------------|
| | Viskosität: | 10 Pas/25°C |
| 30 | Jodzahl: | 64 |
| | Säurezahl: | 4,8 |
| | Dichte: | 1,05 g/cm ³ |

Beispiel 4

35

Zur Herstellung des Copolymerisates A legt man 120 g Toluol vor, erhitzt zum Rückfluß und tropft dann in 1 1/2 Stunden unter Stickstoff ein

Gemisch aus

5

| | | |
|--|----------------------------|---------------------|
| | 243 g n-Butylacrylat | a ₁) |
| | 144 g Vinylacetat | a ₂) |
| | 63 g 2-Hydroxyethylacrylat | a ₃₁) , |

das 1,8 g Azodiisobuttersäuredinitril und 20,3 g 2-Mercaptoethanol gelöst enthält, zu, wobei der Rückfluß erhalten bleiben soll. Nach weiterem dreistündigen Erhitzen unter Rückfluß zieht man geringe Mengen an nicht umgesetzten Monomeren zusammen mit dem Toluol im Vakuum ab und erhält das Copolymerisat A, das folgende Kenndaten aufweist

OH-Zahl: 96
Viskosität: 200 Pas/25°C
mittleres Molekulargewicht: 1500

400 g des erhaltenen Copolymerisates A, gelöst in 155 g Toluol, werden mit 144 g des handelsüblichen Fettsäuregemisches aus Beispiel 1 in Gegenwart von 2,3 g Tetra-n-butyltitanat unter Stickstoff bei 130°C in gleicher Weise umgesetzt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Das molare Verhältnis der Hydroxylgruppen zu den Carboxylgruppen beträgt 1 : 0,75.

Die erhaltene Masse hat folgende Kenndaten.

| | | |
|----|-------------|------------------------|
| 25 | Viskosität: | 70 Pas/25°C |
| | Jodzahl: | 26 |
| | Säurezahl: | 4,7 |
| | Dichte: | 1,09 g/cm ³ |

30 Beispiel 5

35 Zur Herstellung des Copolymerisates A legt man 120 g Toluol vor, erhitzt zum Rückfluß und tropft dann in 1 1/2 Stunden unter Stickstoff ein Gemisch aus

324 g n-Butylacrylat a_1
54 g Vinylacetat a_2
72 g Glycidylmethacrylat a_{32} ,

das 1,8 g Azodiisobuttersäuredinitril und 18 g 2-Mercaptoethanol gelöst enthält, zu, wobei der Rückfluß erhalten bleiben soll. Man arbeitet wie in Beispiel 1 weiter und erhält ein Copolymerisat A mit folgenden Kenn-
daten

5

Viskosität: 29 Pas/25°C
Epoxy-Sauerstoffgehalt: 1,7 %
mittleres Molekulargewicht: 1800

10

400 g des erhaltenen Copolymerisates A werden mit 113 g der Leinölfettsäure aus Beispiel 3 in Gegenwart von 0,1 g Tetramethylammoniumchlorid unter Stickstoff bei 130°C erhitzt, bis die Säurezahl unter 10 gesunken ist. Das molare Verhältnis der Epoxygruppen des Copolymerisates A zu den Carboxylgruppen der Leinölfettsäure beträgt 1 : 0,95.

15

Die erhaltene Masse hat folgende Kenndaten

20

Viskosität: 35 Pas/25°C
Jodzahl: 49
Säurezahl: 6,5
Dichte: 1,04 g/cm³

Formulierung der Dichtungsmittel

25

Beispiele 6 bis 10

Aus den in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten erfindungsgemäßen Massen werden nach folgender Rezeptur Dichtungsmittel formuliert

30

100 g erfindungsgemäße Masse Beispiele 1 bis 5
100 g Calciumcarbonat
1 g Cobalt-octoat mit 10 % Cobalt-Gehalt
ca. 3 g pyrogene Polykieselsäure

35

Der Anteil an pyrogener Polykieselsäure wird so bemessen, daß hochviskose Dichtungsmittel mit einer Viskosität von > 200 Pas bei 25°C entstehen.

Die Zuordnung der einzelnen erfindungsgemäßen Massen in den Dichtungsmitteln ist der Tabelle 1 zu entnehmen. Zum Vergleich wird in Beispiel 11 nach obiger Rezeptur ein Dichtungsmittel mit Lackleinöl formuliert.

5

Eigenschaften der Dichtungsmittel

a) Härtungsgeschwindigkeit

Die in den Beispielen 6 bis 11 formulierten Dichtungsmittel werden in 1 mm dicker Schicht auf Aluminium als Träger aufgetragen, und es wird bei Raumtemperatur die Zeit bis zur Ausbildung einer Haut beobachtet. Die dazu notwendigen Zeiten sind in Tabelle 1 enthalten. Sie zeigen, daß die Hautbildung bereits nach wenigen Stunden eintritt.

Die Durchhärtung ist nach 2 bis 3 Tagen weitgehend abgeschlossen. Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen härten vergleichbar schnell wie Lackleinöl.

b) Mechanische Eigenschaften

Die Dichtungsmittel werden auf einem Trennpapier in einer Schichtdicke von ca. 0,5 mm mit Hilfe eines Rakels zu Folien ausgezogen.

Nach 2 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur wird die Reißfestigkeit und Reißdehnung im Zugversuch nach DIN 53 455 ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 1 enthalten. Aus den Werten ist ersichtlich, daß die Dichtungsmittel mit den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen eine erheblich höhere Reißdehnung aufweisen als das Dichtungsmittel 11 auf Basis von Lackleinöl.

30 c) Lackhaftung

Auf den ausgehärteten Dichtungsmitteln wird ein lufttrocknender, pigmentierter Alkydharzlack aufgestrichen und die Haftung dieses Lackes qualitativ geprüft. Die Haftung auf den Dichtungsmitteln mit den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen ist vergleichbar gut bzw. besser als die Lackhaftung auf dem Lackleinöldichtungsmittel (siehe Tabelle 1).

d) Witterungsbeständigkeit

Die Witterungsbeständigkeit der ausgehärteten Dichtungsmittel wird mit Hilfe des Kurzzeitbewitterungsgerätes Xenotest[®] 1200 der Firma Heraeus GmbH, Hanau, geprüft. Dabei wird ein Cyclus

5

3 Minuten Beregnung

17 Minuten Trockenphase

10

angewendet. Die im Innern des Gerätes gemessene Schwarztafeltemperatur beträgt ca. 48°C.

15

Nach einer Prüfzeit von 2000 Stunden sind die Dichtungsmittel mit den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen praktisch unverändert, während das Dichtungsmittel auf Basis des Lackleinöls bereits nach 400 Stunden eine starke Verfärbung und Risse aufgrund einer Versprödung aufweist.

Tabelle 1

Eigenschaften der Dichtungsmittel

| Dichtungs- mittel Beispiel | Dichtungs- masse Beispiel | Härtungsgeschwindigkeit | | Zugversuch DIN 53 455 Reißfestigkeit N/cm ² | Reißdehnung % | Lackhaftung | Bewitterungs- test 2000 Stunden |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------|---|------------------|-------------|---|
| | | Hautbildung Stunden | Durchhärtung Tage | | | | |
| 6 | 1 | 2 - 3 | 2 | 62 | 70 | ++ | i.O. |
| 7 | 2 | 2 - 3 | 2 | 55 | 81 | ++ | i.O. |
| 8 | 3 | 5 - 7 | 3 | 42 | 122 | + | i.O. |
| 9 | 4 | 2 - 3 | 2 | 31 | 140 | + | i.O. |
| 10 | 5 | 5 - 7 | 3 | 50 | 75 | + | i.O. |
| <u>Vergleichsbeispiel</u> | | | | | | | |
| 11 | Lackleinöl | 3 - 5 | 2 - 3 | 65 | 11 | + | Risse Verfärbung nach 400 Stunden |

++ = sehr gute Lackhaftung
+ = gute Lackhaftung

3400966

15